

PI JP 54124896 A 19790928 (197945)*
JP 60015565 B 19850420 (198520)
PRAI JP 1978-32195 19780320
IC C01B033-02; H01L021-18
AB JP 54124896 A UPAB: 19930901

Silicon is formed by allowing the fused bath of silicon to contact a mixt. of silane chloride and hydrogen, to obtain silicon polycrystal rod having a constant dia. by drawing solidified polycrystal silicone from the bottom of the fused bath of silicon with supplying silicon.

The process requires 8 days to mfr. four rods, whereas conventional process requires 10 days.

The power needed is 13000kWh. in the conventional process, and 6500kWh. in the present process. A cooling vessel of 75cm. dia. and 150cm. height was used, inside which the quartz deposition vessel having opening of 30cm. at the top and opening of 7.6cm. at the bottom. After the opening of the bottom was stopped with the column supporting the crystal rod, lump of silicon crystal of 6.5g. were filled. Then after the cooling vessel was filled with inert gas, the silicon polycrystal lump was fused by applying current to graphite heating body, and the mixt. gas of hydrogen and trichlorosilane (molar ratio 1:1) was blown to the surface of

the fused bath at a rate of 6771/min. After 5 min. from the beginning of blowing, the column of supporting crystal was lowered at a rate of 25.7mm/hr., and after 35 hrs., silicon polycrystal rod of 7.6cm. dia. and 90cm. length was obtd.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54—124896

⑫Int. Cl.²
C 01 B 33/02 //
H 01 L 21/18

識別記号 ⑬日本分類
15 F 13
99(5) C 5

庁内整理番号 ⑭公開
6765—4G
6684—5F

昭和54年(1979)9月28日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮高純度シリコン多結晶棒の連続製造法

⑯特 願 昭53—32195

⑰出 願 昭53(1978)3月20日

⑱発 明 者 菅福彦

浦和市中木崎60

同 富沢憲治

大宮市吉野町1丁目380番地38

号

⑲発 明 者 小林慎一郎

東京都目黒区中央町2丁目21番
27号

⑳出 願 人 三菱金属株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5
番2号

㉑代 理 人 弁理士 松井政広

明 細 書

1. 発明の名称

高純度シリコン多結晶棒の連続製造法

2. 特許請求の範囲

1. シリコンの溶融浴に塩化シランと水素の混合物を接触させてシリコンを生成させて該シリコン浴を補給しつつ、該溶融浴の底部より凝固状態の多結晶シリコンを棒状に引き出すことにより連続的に一定の直径のシリコン多結晶棒を得ることを特徴とする高純度シリコン多結晶棒の連続製造法。

2. シリコンの溶融浴に塩化シランと水素の混合物を接触させてシリコンを生成させて該シリコン浴を補給しつつ、該溶融浴の底部より凝固状態の多結晶シリコンを棒状に引き出すことにより連続的に一定の直径のシリコン多結晶棒を得ることを特徴とする高純度シリコン多結晶棒の連続製造法に使用する装置であつて、塩化シランと水素の混合物の出入口と反応済ガスの排出を備えた、底部に所望のシリコン多結晶棒の断面に等しい開口

を有する容器であつて、その中程の温度が前記混合物よりシリコンが析出する温度に保たれ、前記底部開口の部分がシリコンの凝固温度より低く保たれたものと、該容器を包囲する温度制御できる冷却室と、該冷却室の底部の前記容器の底部開口の直下に位置する開口より挿入されて前記容器の底部開口を塞ぐことができ上下運動する支持柱を含む装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体用高純度シリコン多結晶を工業的に製造する方法に関する。

一般に高純度シリコン多結晶はグラフアイト、タンタルまたはシリコンで造つた細棒を析出基体として、これを直接通電により加熱しておきその表面で気相シリコン化合物である $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$ または 4) (塩化シランと呼ばれる) を熱分解または水素還元することにより析出成長させることによつて製造されている。

従来法では第1図A、Bに示すように円筒形の石英製のペルジャー1内に析出基体の細棒2が配

置され、導管3より反応ガスを導入し、反応済ガスを4の排出管より排出し、析出基体2に通電加熱して析出多結晶を得ている。(第1図Aはペルソー型析出装置の模式立面断面図であり、Aは模式横断面図である。)

しかしこの方法には以下の如き問題点が内在し、その解決のために種々の考案がなされているが、なお根本的な解決を見るに至っていない。

- (1) シリコン析出のため析出基体を1000~1200℃の高温に保つように通電するとき、実際に有効な電力は通電電力のわずかな数パーセントにすぎず、95%以上が無駄な熱量として炉壁等へ逃げ、高純度シリコン多結晶の製造原価に占める電力料の割合を大ならしめ、この工程を典型的エネルギー多消費プロセスならしめている。
- (2) 析出過程中、析出に伴って析出基体の表面積が時々刻々変化するため、単位面積当りの析出速度を常に最適値に保つには析出基体の表面積の変化に応じて析出基体の温度が一定になるよう通電電力を変化させてやつたり反応ガス供給量

を変化させてやる必要があるがこのような制御は事実上不可能であるため経験的な制御が行われているにすぎず、その結果この工程をきわめて長時間を要し、しかも原料シリコン化合物からシリコン多結晶への転化率の低い低効率プロセスならしめている。

- (3) 第1図A、Bに示すような析出装置を用いるため細棒同志が向かい合った面は低温の壁面に向かい合った面より高温となり、その結果高温の側での反応ガスの分解が優勢となつて細棒が偏心的形状に成長することになる。このような偏心的形状のシリコンロッドはその後のこれを単結晶化する工程等に帯溶融法によつて単結晶化する工程に先立ち真円状の丸棒に研削せねばならず、好ましくない。
- (4) さらに最近半導体用シリコン単結晶の大型化が進みそのため多結晶においても大型増幅チャージ用の直径25mm程度のものでさえ要求されるようになってきたが、従来の方法ではこのような直径のものを製造するには装置が巨大化するの

みならず径が大になるほど否が大になる等の事情があり大口徑化に限界が多つた。

本発明は上記の問題を根本的に改善した新規な高純度シリコン多結晶棒の製造方法を提供するのである。すなわち本出願人は先に、精製した塩化シランと水素の混合物を高純度シリコンの融解浴と直接接触させることを特徴とする高純度シリコンの製法を発明し出願しているが(特開昭52-133085)、本発明はこの先願発明の方法を一部利用して一定直径のシリコン多結晶棒の連続的製造を可能ならしめ上記(1)~(4)の問題点を一挙に解決に導いた。

以下に本発明を添付図面を参照して詳説する。

本発明の方法は典型的には第2図および第3図に示される装置によつて実施される。第2図に示されるように、製造装置は、ジャケットつきの冷却容器1とその天井に取りつけられたシリコン析出容器2よりなる。冷却容器は最も好ましくはステンレススチールで造られる。析出容器はシリコンの熔融温度1420℃でシリコン、水素、塩化

シラン、塩化水素に耐える材料、最も好ましくは不透明石英で造られるがシリコンナイトライドまたは石英、ボロンナイトライド、グラフアイト等の表面にシリコンナイトライドまたはシリコンオキシナイトライドをコーティングした材料、でもよい。析出容器は図示されているように中空円筒として上部開口にフランジを設けるのが便利であり、反応ガス供給口6、排気口6'、のぞき窓12を有する蓋10が設けられる。蓋の材料はステンレススチール、のぞき窓の材料は透明石英である。蓋10、析出容器2、冷却容器1の間のシールはシリコン樹脂、弗素樹脂等の通常のシール材で造られる。析出容器2は通常グラフアイト、シリコンカーバイドまたはシリコンナイトライド製の支持部材9で補強される。この析出容器2、支持部材9と冷却容器1の結合は図示のようにフランジを設けて必要ならばボルト止めにするのが好都合である。冷却容器には、不活性ガスの導入口7、その排出口7'、冷却液の導入口14、その排出口14'、のぞき窓12'等が設けられている。

析出容器 9 の底部には製造すべき多結晶シリコンの断面に等しい断面の開孔 2' が設けられ、その外壁の上部には、その部分でシリコンが析出が起らないように温度調節するための冷却管 9 が設けられ、下部には析出シリコンを溶融するための加熱装置 5 が設けられている。

この加熱装置（具体的には電熱線）は第 3 図に示すように、析出容器の温度がシリコン溶融浴の表面部分ではおよそ 1420℃ 以上に、底部開口部ではおよそ 1380℃ になるように配置されている。

冷却容器 1 の底には、析出容器 2 の直下の部分に開口 13 が設けられている。この開口 13 は底部に直接設けてもよいが、図示のように底部には大きな開口を設け、別部材で所望の大きさの開口を設けるのが装置の操作修理等のために有利である。また冷却容器 1 内には容器の加熱装置 8 が設けられる。これは析出容器 2 から抜き出されるシリコン多結晶棒 4 が急冷によりクラックを生ずることのないよう温度制御するためのものである。

冷却容器 1 の下方には、図示されない支持体に支持されて上下することのできる、析出容器 2 の開孔 2' より凝固垂下して来るシリコン多結晶棒 4 を支持するための支持柱 3、該シリコン棒 4 を支持するピンチロール 19、別のガイド柱 18 に支持されて上下することのできる台座 15 に支えられてシリコン棒を把むクランプアーム 16 および該シリコン棒を切断するためのダイヤモンドカンター 17 などが設けられる。

この装置を使用して本発明の方法を実施するには、まず上端の着脱自在の蓋 10 より、反応開始時の析出基体の役割をはたす、シリコン溶融体の原料となる多結晶塊を析出容器内に装填する。この時、下端の開孔 2' を上下に駆動できるシリコン多結晶棒支持柱 3 を上昇させて閉じておけば析出容器中の多結晶塊が落下しないのみならず、該多結晶塊を加熱装置 5 によつて溶解せしめることが可能である。すなわち冷却容器 1 および析出容器 2 の内部を不活性ガスで置換した後加熱装置を作動させ析出容器 2 の内部が第 3 図に示す温度分布

となるように制御することにより多結晶塊は第 3 図のイ、ロの間の部分では溶融体として存在し、第 3 図のロ、ヘの間の部分では凝固してシリコン多結晶棒支持柱に支えられ析出容器 2 の外部へこぼれ落ちることにはない。しかし多結晶棒支持柱 3 を下降せしめれば析出容器 2 内のシリコンは自重により開孔 2' の内径で定まる円柱状多結晶となつて押し出される。それゆえ第 2 図に示す析出容器 2 の内部で所定の組成の反応ガスをシリコン溶融体表面に吹きつけてシリコン溶融体を製造するという先願発明によるシリコンの製造法を利用して溶融体を補充してやれば、析出容器 2 の下端の開孔 2' の内径に等しい直径をもつたシリコン多結晶棒を連続的に取り出すことができる。すなわち、反応ガスを供給管 6 より連続的に供給し、溶融しているシリコンと接触させ、反応済ガスは管 6' より排出するのである。取出し機構として多結晶棒支持柱 3 とその上に保持された多結晶 4 は冷却容器 1 の底部開口 13 を貫通して外部に取り出すことができるように設計されておりかつ底部貫通孔

13 とシリコン多結晶棒支持柱 3 は所望のシリコン多結晶棒の直径に応じて部材交換も可能である。多結晶 4 と底部開口 13 との間には若干の空隙があり、この空隙は不活性ガスの排出口を兼ねていて絶えず不活性ガスが排出されているため外気の自由な侵入が妨げられている。かくして冷却容器 1 の外部に連続的に抜き出される多結晶棒を所望の長さで切断する装置と連動させることにより析出容器 2 の寿命が続く限り連続してシリコン多結晶棒を生産することが可能となる。

第 2 図中に示す切断装置は鉄鋼や銅などの製造分野における連続製造装置として既に実用化されている。

なお所望ならば析出容器 2 の底部開口の形状を円孔以外の任意の形状に選び得ることは自明であり、その場合は角柱状シリコン多結晶棒の製造法にもなり得る。さらには石英製析出容器 2 の寿命は、所定の長さのシリコン多結晶棒が得られた後反応ガスの供給を止め得られた多結晶棒を析出容器部から除いておく限り破損することなく反復

使用も可能であるためその消耗による交換が製造原価面で問題になることはない。

また従来法においては析出するシリコン多結晶が器壁等との接触がないのに対し、本発明の方法では析出容器との接触が避けられない点で器壁からの汚染が心配されるが、得られたシリコン多結晶は酸素含有量が多結晶1 cm^3 当り 10^{17} 原子のオーダーで従来法の含有量と異なつた以外には不純物レベルに関して何らの差異も認められなかつた上、真空中で帯溶解を1回施した後では酸素含有量も赤外吸収法による検定限界以下に減少した。

上述のごとき本発明の方法によれば高温に保持する部分が従来法に比べて著しく局限されるため熱効率が大幅に改善されるのみならず、析出速度の向上による反応時間の短縮も加わるため、シリコン多結晶1 kg を得るのに必要な電力量は従来法の340 kWhから約50%減の170 kWh以下に低減された。

その上反応ガスの供給量や組成^{特に}を供給ガスの転2₂化率の最も高い最適値に保つことが可能となり、

の5分後に結晶支持柱を毎時25.7 mm の速度で下降せしめ、約35時間後に直径7.6 cm に正確に制御された長さ90 cm のシリコン多結晶棒が得られた。またこの場合石英析出容器より抜き出されたシリコン棒を徐冷するための加熱装置は稼働させなくともクラック等が生ずることはなかつた。

本発明の方法による実施結果と従来法の相当する結果を比較すると次のごとくなる。

第1図に示したと同様4本の析出基体を配置して従来法の典型的操作条件において実施した例において直径7.6 cm 長さ90 cm の多結晶棒を4本を得るために240時間すなわち10日間を要した。

一方本発明の方法の実施例1によれば上に記したごとく同じ大きさの多結晶棒を1本得るための反応時間は35時間で、前後の操作を加えても1本に2日間を要するにすぎない。すなわち4本では8日間、従来法の10日間と比べて2日間の短縮効果をおさめている。

またこの間に消費した電力量は従来法の場合は約13000 kWhであつたが、本発明の実施例に

変動させる必要がないため制御も容易で装置費⁸、労務費を低減することができる。さらに抜き出されるシリコン多結晶棒は真円であり、かつその直径を任意に選べる外、冷却容器1から連続的に抜き出して所望の長さに切断する装置と運動することにより析出容器2の寿命が長く限り連続してシリコン多結晶棒を生産することさえ可能である等本発明の工業的価値は多大である。

実施例1

第2図に示した装置において、直径75 cm 高さ150 cm の冷却容器を用い、その中に頂部端口の内径が30 cm 、底部開口の内径が7.6 cm の石英の析出容器を配置し、底部開口を結晶棒支持柱3を上昇せしめてふさいだ後、析出容器内にシリコン多結晶塊6.5 kg を充填した。しかる後、冷却容器内を不活性ガスにて置換してからグラフアイト抵抗加熱体に通電してシリコン多結晶塊を融解し、その溶融体表面に反応ガス供給管より水素とトリクロルシランのモル比が1:1である混合ガスを毎分677 l の流量で吹きつけた。吹きつけ開始

においてはほぼ半分の約6500 kWhであつた。本発明の方法が従来法より高温を必要とするにもかかわらず、このような結果が得られたことは本発明の方法では加熱方法が局部的であるため炉壁等に逃げる熱量が少なくエネルギー効率が高くなつたためと思われる。

実施例2

実施例1で用いたと同じ装置の下部に第2図に略示したところの多結晶保持具とカッターを配設した上、実施例1と同じ条件で反応を開始し、同様の条件で多結晶棒支持柱を下降せしめた。約71時間後にシリコン多結晶棒を第2図に16で示したアームクランプでつかんで保持し、25.7 mm の速度で下降させつつ保持具とカッターもシンクロナイズして下降させ、多結晶棒を切断した。切断には1時間を要した。約106時間後に再度同じ操作をくりかえし、結晶を切断した。その後140時間後に反応ガスの供給を止め析出容器2内のシリコン多結晶を全量析出容器内から抜き出して反応を中止し切断のみを行なつて直径7.6 cm 長さ90

cmのシリコン多結晶棒計4本を得た。

この実施例では実施例1と同じ量の結晶を2日間短縮した6日間で製造することができ、連続的に製造することの有用性が示された。

4. 図面の簡単な説明

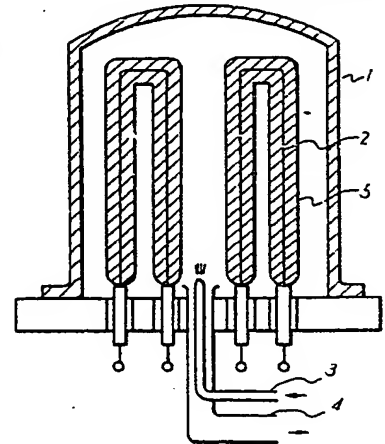
第1図Aは従来の多結晶シリコン棒の製造装置の模式立面断面図である。第1図Bは第1図Aの1字訂正装置の模式横断面図である。

第2図は本発明の方法を実施するための装置の一具体例を示す概念的断面である。

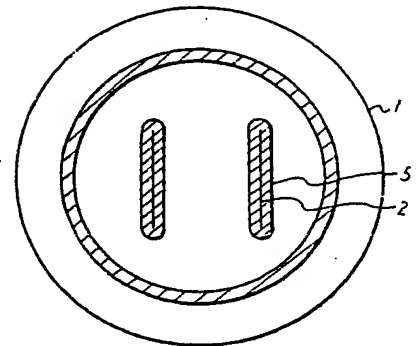
第3図は第2図の装置のなかのシリコン析出容器内の温度分布を示す図である。

これらの装置において、1：冷却室、2：析出容器、3：13：容器底部開口、3：支持柱、4：シリコン多結晶棒。

第1図
A

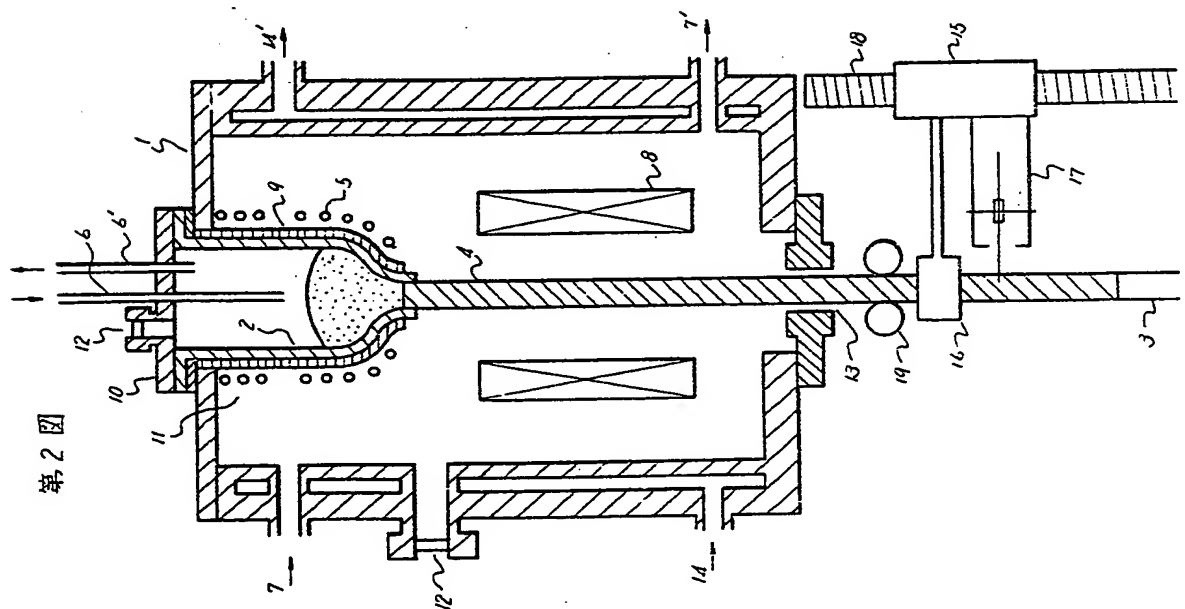


B



特許出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 松井 政広

第2図



第3図

